

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000099

International filing date: 17 January 2005 (17.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0400401
Filing date: 16 January 2004 (16.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

20 JAN. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e N / 210502

REMISE DES PIÈCES

DATE

LIEU

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

16 JAN 2004

75 INPI PARIS 34 SP

0400401

16 JAN. 2004

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET ORES
36 rue de Saint Petersbourg
75008 PARIS

Vos références pour ce dossier

(facultatif) VCstsF097/645FR

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE DE STRUCTURE LAMELLAIRE

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom

ou dénomination sociale

HUTCHINSON

Prénoms

Forme juridique

Société Anonyme

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile

ou

siège

Rue

Code postal et ville

Pays

2, Rue Balzac

75008 PARIS

FRANCE

Française

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2

BR2

REMISE DES COPIES Réserve à l'INPI

DATE **16 JAN 2004**

LIEU **75 INPI PARIS 34 SP**

N° D'ENREGISTREMENT **0400401**

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom	ORES	
Prénom	Béatrice	
Cabinet ou Société	CABINET ORES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	36 rue de Saint Petersburg
	Code postal et ville	75 008 PARIS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01.53.21.11.00	
N° de télécopie (facultatif)	01.53.21.08.88	
Adresse électronique (facultatif)	ores@cabinet-ores.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : RG [] [] [] [] [] []
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes.		

**VISA DE LA PREFECTURE
OU DE L'INPI**

11 SIGNATURES ET Sceaux
DU MANDATAIRE
N° de l'INVENTEUR ou INVENTEURS
LES Sceaux

L'invention se rapporte à un film en matériau lamellaire jointif fin, imperméable aux produits chimiques et transformable en 3 dimensions, elle se rapporte également à de nouveaux équipements de protection individuelle destinés à la protection contre les produits chimiques et à un procédé pour leur fabrication.

5 Pour la protection des utilisateurs lors de la manipulation de produits chimiques dangereux, on utilise habituellement des matériaux multicouches qui comprennent au moins une couche d'un matériau imperméable auxdits produits chimiques, c'est-à-dire un matériau barrière. L'efficacité de l'effet barrière d'un matériau est déterminée par sa résistance à la perméation, qui est la mesure du temps que met un
10 produit chimique donné à traverser le matériau. Les matériaux utilisés pour fabriquer des équipements de protection individuelle doivent en outre présenter une résistance mécanique et une résistance à la perforation suffisantes pour un usage courant, dans un laboratoire ou un atelier par exemple.

Il a notamment été proposé d'utiliser un copolymère d'éthylène et
15 d'alcool vinylique (EVOH), de l'acétate de polyvinyle ou de l'alcool polyvinylique en tant que matériaux imperméables aux produits chimiques. On peut notamment se référer aux documents suivants : US-5,491,022 ; US-5,059,477 ; US-4,855,178 ; US-5,162,148. Pour pouvoir être utilisés en tant que couche barrière dans des gants ou des vêtements de protection, ces matériaux, de points de fusion élevés, sont recouverts sur leurs deux faces
20 par des films de polyoléfines (tels que le polyéthylène ou le polypropylène). Les polyoléfines peuvent en effet être aisément thermosoudées et permettent donc l'assemblage de plusieurs pièces du multicouche polyoléfine/matériau barrière/polyoléfine de façon étanche. En outre, bien que les polyoléfines soient en général peu résistantes à la perméation, la présence de films de polyoléfines permet de protéger le matériau barrière
25 des dégradations dues au milieu extérieur, qu'elles soient d'origine mécanique (contact avec des matériaux abrasif ou présentant des aspérités) ou chimique (dégradations dues à des produits chimiques agressifs). Les films de polyoléfine permettent d'assurer une bonne protection contre l'eau sous toutes ses formes.

Les matériaux multicouches de protection contre les produits chimiques
30 décrits ci-dessus présentent toutefois l'inconvénient de ne pouvoir être fabriqués que sous forme bidimensionnelle. En effet, ces matériaux multicouches ne peuvent pas être thermoformés, c'est-à-dire déformés et courbés sous l'action de la chaleur, car un tel traitement entraînerait la formation, dans les régions du multicouche ayant été déformées, de régions où le matériau lamellaire à effet barrière ne forme plus un réseau continu et perd
35 donc ses propriétés de résistance à la perméation en ces régions.

La présentation des matériaux de protection contre les produits chimiques sous forme bidimensionnelle est particulièrement désavantageuse, en particulier dans le cas des gants : leur forme plate leur confère un manque d'ergonomie et n'est pas adaptée à la

forme naturelle des mains de l'utilisateur. Leur manque d'ergonomie rend le port de ces gants particulièrement inconfortable et implique une perte de dextérité dans les gestes de l'utilisateur. En effet, ces gants bidimensionnels résistent aux mouvements de la main et donnent lieu à des zones de tension au niveau des pliures des doigts, de sorte qu'ils ne permettent pas à l'utilisateur d'effectuer des gestes minutieux et des manipulations précises.

Par ailleurs, on connaît, dans le domaine de l'emballage, des articles à structure lamellaire jointive constitués d'un mélange hétérogène d'une polyoléfine et d'un polymère incompatible avec cette polyoléfine, dispersé dans la polyoléfine à l'aide d'un matériau compatibilisant. Le polymère dispersé dans la polyoléfine peut être un matériau barrière aux produits chimiques tel qu'un copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH). On peut se reporter aux documents suivants qui décrivent de tels articles : US-4,410,482 ; US-4,971,864 et J.B. Faisant *et al.* (*Polymer*, 1998, 39, n°3, 533-545).

Les articles fabriqués jusqu'à ce jour à partir de ces matériaux hétérogènes étaient des articles rigides ou semi rigides : des feuilles préparées par étirement du matériau, ou des articles d'emballage, bouteilles, containers.

Dans le cas des articles décrits par J.B. Faisant *et al.* (*Polymer*, 1998, 39, n°3, 533-545), ils sont fabriqués à partir d'une dispersion d'EVOH dans du polypropylène. Si l'auteur décrit des feuilles d'une épaisseur pouvant descendre jusqu'à 200 μm , le matériau employé ne confère pas auxdites feuilles une souplesse suffisante pour envisager leur utilisation dans des équipements de protection individuelle.

Le Brevet US-4,971,864 et la brochure SELAR®RB de DUPONT décrivent des articles fabriqués à partir d'une dispersion d'EVOH dans une polyoléfine qui peut être du polyéthylène. Ces articles peuvent être des feuilles préparées par étirement du matériau hétérogène ou des articles en 3 dimensions obtenus par extrusion soufflage. Toutefois, les articles décrits dans ces documents ont toujours une épaisseur supérieure à 500 μm , ce qui est beaucoup trop pour un équipement de protection individuelle tel qu'un gant par exemple.

L'homme du métier qui applique un procédé de formage classique à des feuilles d'une dispersion d'EVOH dans une polyoléfine décrites dans US-4,971,864 pour obtenir un article comportant un thermoformage en 3 dimensions d'épaisseur inférieure à 200 μm voit se développer des ruptures dans la structure de la feuille, rendant celle-ci perméable aux produits chimiques et en particulier aux solvants et donc impropre à son utilisation comme article de protection individuelle.

Il est connu de l'homme du métier de porter des vêtements protectifs à la forme de ces articles, mais ces vêtements sont toujours constitués d'une structure lamellaire jointive, et ne permettent pas d'obtenir une épaisseur inférieure à 200 μm , ce qui est beaucoup trop pour un équipement de protection individuelle tel qu'un gant par exemple.

néanmoins des propriétés de barrière aux produits chimiques remarquables, permettant leur utilisation comme équipement de protection individuelle.

L'invention a par conséquent pour objet un procédé pour la fabrication d'un film à structure lamellaire jointive à partir d'un matériau hétérogène comprenant :

5

(a) une polyoléfine ou un mélange de polyoléfines

(b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques, ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a)

10

(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;

ledit procédé comportant les étapes suivantes :

(i) mélange des constituants (a), (b) et (c),

(ii) extrusion du mélange obtenu en (i) sous forme d'une gaine de film,

15

(iii) étirement de la gaine obtenue en (ii) jusqu'à une épaisseur du film comprise entre 60 et 190 μm par la méthode d'étirage soufflage.

Le composé (a) peut être du polyéthylène, du polypropylène, du polybutylène ou un copolymère de ces composés.

20

De préférence, selon l'invention, le composé (a) est du polyéthylène. Il peut être du polyéthylène de haute, moyenne ou basse densité. Avantageusement, on choisit un polyéthylène basse densité.

Le composé (b) peut être choisi parmi les polyamides, les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, les polycarbonates, les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique, l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique.

25

Avantageusement, selon l'invention le composé (b) est un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique. De préférence, ce copolymère comprend 20 à 60% en masse d'unités éthylène par rapport à la masse totale du copolymère (b). Selon l'invention, le copolymère (b) a un point de fusion supérieur d'au moins 5°C à celui de la polyoléfine (a), et encore plus préférentiellement supérieur de 10°C à celui de la polyoléfine (a).

30

De préférence, selon l'invention le compatibilisant (c) est une polyoléfine sur laquelle ont été greffés des motifs carboxyliques, c'est-à-dire des groupements choisis parmi les acides carboxyliques, les esters, les anhydrides et les sels d'acides carboxyliques.

35

Avantageusement selon l'invention le composé compatibilisant (c) est un polymère comportant un motif polyoléfinique sur lequel sont greffés des fragments anhydride cyclique, ledit motif polyoléfinique étant compatible avec la polyoléfine (a), les fragments anhydride cyclique étant en quantité telle que le pourcentage de fonctions carbonyle en poids par rapport au poids total du composé compatibilisant (c) est compris entre 0,1 et 4%.

Préférentiellement, dans le mélange des constituants (a), (b) et (c) ceux-ci sont introduits dans des quantités telles que : la polyoléfine (a) représente de 60 à 95% en poids du poids du mélange, de préférence de 70 à 90% ; le composé (b) représente de 2 à 40% et de préférence de 3 à 20% et encore plus préférentiellement de 4 à 12% en poids du poids total du mélange ; le composé (c) étant introduit en quantité telle que le poids des fonctions carbonyle du composé (c) représente 0,14 à 0,6% du poids du composé (b).

En ce qui concerne les matériaux (a), (b) et (c) on pourra se reporter aux documents US-4,971,864 et US-4,410,482 qui en donnent une description détaillée.

Les films obtenus selon le procédé conforme à l'invention présentent une phase continue polyoléfinique dans laquelle sont dispersées de fines lamelles de matériau barrière (b), ces lamelles étant sensiblement parallèles et se chevauchant l'une l'autre.

Le procédé selon l'invention comporte les étapes suivantes :

(i) le mélange des constituants (a), (b) et (c) est fait par tous moyens connus de l'homme du métier de façon à ce que deux échantillons quelconques pris dans le mélange aient toujours sensiblement la même proportion des composés (a), (b) et (c).

On peut prévoir de mélanger les composés (a), (b) et (c) sous forme de particules solides qui sont acheminées vers une vis d'extrusion. Le mélange peut également être fait en incorporant les composés (b) et (c) sous forme solide dans le polymère (a) lui-même sous forme fondue à une température inférieure aux points de fusion des composés (b) et (c).

De préférence on utilise un mélange de particules solides d'une taille allant de 0,5 à 10 mm, préférentiellement de 1 à 7 mm, encore plus préférentiellement de 2 à 4 mm. Le compatibilisant (c) peut être incorporé sous forme d'une poudre de façon à faciliter sa dispersion.

(ii) après avoir préparé un mélange homogène des trois composants, celui-ci est acheminé vers une extrudeuse dans laquelle il est porté à une température supérieure au point de fusion du composé (b).

Avantageusement on utilise une extrudeuse qui minimise le mélange des composés et qui présente un taux de compression inférieur ou égal à 2, de préférence inférieur ou égal à 1,8.

Dans le cas où le matériau (b) est de l'EVOH, la température d'extrusion du mélange est avantageusement choisie entre 200 et 240°C.

Le mélange est alors extrudé au travers d'une filière. Celle-ci est préférentiellement de type annulaire à canon convergent. Le type plat.

La température de sortie de la filière est préférentiellement comprise entre 150 et 200°C.

Le film obtenu est ensuite étiré dans une machine à étirer. L'étirage est effectué à une température comprise entre 100 et 150°C.

peut utiliser une filière à une température allant de 190°C à 215°C et préférentiellement à une température d'environ 197°C.

La vitesse de rotation de la vis d'extrusion peut être comprise entre 40 et 100 tours/minute, préférentiellement entre 50 et 80 tours/minute.

5 En sortie de filière on obtient un film d'épaisseur allant de 0,5 mm à 3 mm, préférentiellement de 0,5 mm à 2 mm.

A la sortie de l'extrudeuse le film est soufflé et étiré par étirage soufflage.

10 Le soufflage se fait sur la gaine de film fondue. On applique un taux de gonflage allant de 1 à 5 préférentiellement de 1,5 à 3 et un taux d'étirage allant de 1 à 5, préférentiellement de 2 à 4.

15 Le refroidissement du film constituant la gaine est fait par exposition à l'air, à l'eau ou à l'aide d'un rouleau, préférentiellement à l'air. Ce refroidissement est fait de manière contrôlée de façon à éviter une perte des propriétés barrières du film par rupture dans la structure du film. Les conditions de refroidissement sont adaptées en fonction des composés (a), (b) et (c), de leurs proportions dans le mélange et de l'épaisseur du film.

20 L'homme du métier ajustera la vitesse de refroidissement en procédant à des essais comme décrit dans les exemples : pour un mélange donné et une épaisseur de film donnée, il prépare plusieurs films avec une vitesse de refroidissement variable puis il mesure la perméabilité aux solvants des films refroidis afin d'ajuster au mieux ce paramètre à la nature du film.

25 On obtient alors une gaine de film doté d'une épaisseur allant de 60 μm à 190 μm , avantageusement de 80 μm à 160 μm , encore plus avantageusement de 100 μm à 140 μm .

Le film obtenu par ce procédé est à la fois fin, résistant aux produits chimiques et transformable en 3 dimensions. Un tel film peut être utilisé tel quel, comme matériau de protection, par exemple sous forme d'une bâche ou d'un vêtement de protection.

30 L'invention a donc pour objet, outre le procédé exposé ci-dessus, un film en matériau à structure lamellaire jointive constitué :

(a) d'une phase continue en polyoléfine dans laquelle est dispersé,
(b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a), et

35

(c) au moins un agent compatibilisant tel que défini ci-dessus, ce film étant doté d'une épaisseur allant de 60 μm à 190 μm , avantageusement de 80 μm à 160 μm , encore plus avantageusement de 100 μm à 140 μm .

Après cette étape d'étirement du film, celui-ci peut être éventuellement thermoformé.

Conformément à l'invention, l'étirement du film et son thermoformage sont réalisés dans des conditions adaptées pour permettre l'obtention d'un article ayant des parois d'une épaisseur comprise entre 60 et 190 μm .

L'homme du métier sait adapter, par de simples essais, les moyens connus pour l'étirement du film et son thermoformage de façon à ajuster l'épaisseur de l'article final. Ces adaptations consistent dans l'épaisseur de l'entrefer de la filière, le taux de gonflage et le taux d'étirage.

Selon une variante, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un article de protection en matériau de structure lamellaire jointive à partir d'un matériau hétérogène comprenant :

(a) une polyoléfine ou un mélange de polyoléfines
(b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques, ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a)

(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;

ledit procédé comportant les étapes suivantes :

(i) mélange des constituants (a), (b) et (c),
(ii) extrusion du mélange obtenu en (i) sous forme d'une gaine de film,
(iii) étirement de la gaine de film obtenue en (ii) par soufflage étirage et,
(v) thermoformage du film obtenu en (iii) ;

les étapes (iii) et (v) étant contrôlées de façon à ce que l'épaisseur de l'article soit en tous points comprise entre 60 et 190 μm , préférentiellement entre 80 et 160 μm , encore plus préférentiellement de 100 à 140 μm .

Le thermoformage également désigné formage consiste à créer des zones formant un relief par rapport à la structure plane initiale du film. Par exemple, il peut être utilisé pour créer des zones d'aisance sur un article de protection individuelle tel qu'un gant de façon à rendre celui-ci plus ergonomique et à favoriser la mobilité des doigts et le mouvement de préhension.

Le formage est réalisé par l'utilisation d'un moule de forme appropriée en fonction de l'article que l'on souhaite fabriquer. Ce moule est chauffé à une température adéquate pour permettre le formage du film sans pas trop élevée pour éviter une déformation de la structure lamellaire initiale.

Selon une autre variante de l'invention, le procédé comporte en outre entre les étapes (iii) et (v) une étape (iv) de complexage. Celle-ci consiste à ajouter sur une face du film un non tissé à base d'un polymère compatible avec le polymère (a). Dans le cas où (a) est un polyéthylène basse densité, on choisit préférentiellement un non tissé à base de polyéthylène.

Le non tissé est avantageusement choisi de telle sorte qu'il ait une température de fusion proche de la température de fusion du film à structure lamellaire jointive et légèrement supérieure à la température de fusion du film à structure lamellaire jointive de façon à permettre un complexage du film à structure lamellaire jointive et du non tissé par thermocollage sans entraîner la dégradation de la structure du non tissé.

Le complexage peut être fait à l'issue de l'étape (iii). Il peut être suivi ou non d'une étape de formage (v) telle que décrite ci-dessus.

Enfin, pour la fabrication d'articles de protection individuelle, le procédé de l'invention peut en outre prévoir une étape (vi) de soudage : de façon connue, deux films de matériau lamellaire, éventuellement complexés par un non tissé, sont soudés par impulsion thermique ou par soudage laser.

Les étapes de soudage et/ou de formage permettent, à partir d'un film, d'accéder à des produits ayant une structure tridimensionnelle, souples et ergonomiques. En outre, ces produits sont dotés de propriétés de barrière aux produits chimiques de façon générale et aux solvants en particulier.

Un autre objet de l'invention est constitué des articles de protection individuelle, dont les parois sont en un matériau constitué :

- (a) d'une phase continue en polyoléfine dans laquelle est dispersé,
 - (b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a), et
 - (c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;
- ce matériau étant doté d'une épaisseur allant de 60 μm à 190 μm , préférentiellement entre 80 et 160 μm et plus préférentiellement de 100 à 140 μm .

Les articles conformes à l'invention peuvent être de forme et de format variés : il peut s'agir par exemple de gants, de surbottes, de combinaisons, de cagoules, de housses ou de bâches.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui vont suivre et qui sont destinés à l'illustrer.

EXEMPLES :

Les tests de résistance à la perméation des produits chimiques ont été faits suivant la norme NF EN 374-3.

Fabrication d'un gant de protection individuelle

I Fabrication du film

1) Structure lamellaire jointive et continue

Les films sont fabriqués à partir d'un mélange de polymères déterminé et dans les conditions spécifiées ci-dessous, qui permettent l'obtention d'une structure dite « lamellaire » jointive et continue. Cette continuité ou jointivité est essentielle pour l'obtention des propriétés barrières désirées. La structure lamellaire est une structure composée d'une matrice de PE dans laquelle l'EVOH se trouve sous forme d'une multitude de couches fines sensiblement parallèles qui se chevauchent.

2) Mélange et polymères constitutifs

Le mélange est à base de :

- PE basse densité référence 1008 FE 24 commercialisé par ATOFINA,
- EVOH référence L101 commercialisé par MITSUI,
- Compatibilisant référence SELAR® A100 commercialisé par Dupont

De Nemours.

Ces polymères ont été choisis selon les critères qui suivent :

- le PE en tant que polyoléfine pour sa bonne résistance aux produits chimiques et son imperméabilité à la vapeur d'eau et plus particulièrement le PE basse densité radicalaire pour le confort qu'il procure en comparaison de celui du PE haute densité et de celui du polypropylène plus rigide,

- l'EVOH L101 pour ses hautes propriétés barrières (grade à taux maximal d'alcool vinylique),

- le SELAR® A100 comme compatibilisant pour l'obtention de corps creux épais à structure lamellaire d'EVOH dans une polyoléfine.

Les proportions utilisées dans ce mélange sont les suivantes (en poids par rapport au poids total du mélange) :

- 88 % de PE 1008FE24,
- 6% d'EVOH L101,
- 6% de SELAR® A100.

3) Séchage et préparation du mélange

Le mélange des 3 composants est initialement préparé par la méthode dite « au tonneau », après séchage préalable de l'EVOH seul ou du mélange EVOH-SELAR à 80 °C pendant 4 heures dans une étuve ventilée.

4) Méthode de fabrication des films

Le film est fabriqué par extrusion à chaud d'un mélange de polymères à l'aide d'une machine à extruder à double vis. Le film est ensuite étiré dans une étuve à 80 °C pendant 4 heures. Le film est enfin refroidi dans une étuve à 20 °C pendant 4 heures.

Pour la fabrication des films, on utilise préférentiellement le procédé d'extrusion soufflage qui permet de conserver la continuité de la structure lamellaire jointive grâce à :

- un refroidissement suffisamment rapide pour éviter une « relaxation de la structure lamellaire continue » en une structure lamellaire non jointive, voire pour des temps de refroidissement plus importants en une structure fibrillaire puis nodulaire,
- un bi-étirage qui semble être préférable à un monoétirage pour la conservation de la dite structure. Le monoétirage seul conduit à des taux d'étirages longitudinaux trop importants pour l'obtention de l'épaisseur désirée, alors que la combinaison d'un étirage latéral (gonflage) associé à un étirage longitudinal permet de diminuer l'importance de ce dernier et ainsi permet de conserver la continuité de la structure lamellaire.

5) Conditions matérielles

Extrudeuse :

L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse de marque MAPRE caractérisée par un diamètre D de 30 millimètres et une longueur de 33D, la culasse du fourreau étant rainurée.

La vis d'extrusion doit être de profil peu sévère type vis EVOH pour minimiser le mélangeage des différents polymères. Elle est de type simple à trois zones et son taux de compression est faible, de l'ordre de 1,5.

La fabrication d'une structure lamellaire jointive a été faite sans la plaque porte-filtre qui se situe entre l'extrémité de la vis et la filière, dans le but de minimiser le mélangeage, d'éviter une perturbation des écoulements des matières et de « découper » les lamelles obtenues en les rendant ainsi non jointives.

Filière :

La filière est préférentiellement du type hélicoïdal à canaux rayonnants, afin d'éviter la présence de lignes de soudure préjudiciables à la qualité mécanique du film (filière à ailettes) ou la génération de zones de très faible épaisseur (filière à alimentation latérale).

Elle est constituée d'un poinçon de diamètre 50 millimètres et l'épaisseur de l'entrefer présente une valeur classique de 0,8 millimètres. La hauteur de l'élément d'homogénéisation est égale à celle de l'élément comprenant les canaux hélicoïdaux.

Températures, vitesse de rotation de la vis et refroidissement :

Les températures requises au niveau de la filière sont comprises entre 190°C et 215°C et idéalement égales à 197°C, température juste supérieure à la température de 195°C pour laquelle des infondus d'EVOH sont observés dans le film et suffisamment faible pour éviter un trop important malaxage des différents composants.

La vitesse de rotation de la vis peut être comprise entre 40 et 80 tours/minute mais elle est idéalement fixée à 60 tours/minute, dans le but d'éviter un trop important malaxage de la matière.

Les conditions de refroidissement :

5 Le refroidissement est réalisé par l'intermédiaire d'un ensemble classique de refroidissement comprenant un anneau de soufflage alimenté par six arrivées d'air généré par un ventilateur. Le débit d'air de sortie du ventilateur est réglable par le biais de la trappe du ventilateur et la position de l'iris central va permettre de régler la pression d'air de soufflage. Pour la fabrication du film selon l'invention, l'iris est placé en position
10 basse afin d'augmenter la pression d'air de refroidissement et le débit du ventilateur est en position intermédiaire. Dans ces conditions, le gonflage de la gaine est réalisé dès la sortie de la filière et un débit d'air suffisant permet alors de refroidir le plus rapidement possible la gaine ainsi formée évitant ainsi une éventuelle relaxation de sa microstructure.

Le réglage des paramètres est évalué par la mesure de perméabilité du
15 film en sortie de machine (test de perméation au tétrahydrofurane et au toluène) suivant la méthode décrite ci-dessous.

Gonflage et étirage :

Le taux de gonflage de la gaine est idéalement égal à 1,9. Il correspond
20 sur la machine au taux de gonflage quasi maximal admissible pour ce type de mélange avec la filière utilisée.

L'étirage est également un paramètre important. Il conditionne l'épaisseur du film et le taux d'étirage utilisé était de 2,9 pour l'obtention d'un film dont l'épaisseur minimale locale est de 120 micromètres et l'épaisseur moyenne de 140 μm .

II COMPLEXAGE ET FORMAGE

25 Le complexage et le formage sont deux phases de la fabrication des gants qui doivent contribuer à améliorer leur confort. Les essais n'ont pas été réalisés sur des gants mais sur des petites surfaces permettant la mesure de leurs propriétés barrières (surface de 23.7 cm^2 au maximum).

Le complexage consiste à ajouter sur la face interne du gant un non-tissé.
30 Ce non-tissé est à base de polyéthylène.

La nature du non-tissé a été retenue selon les critères qui suivent :

- une température de fusion proche de la température de fusion du film barrière égale à 110°C afin de permettre un soudage à température relativement proche de celle du film barrière dans le but d'éviter de le dégrader.

Le non-tissé est un matériau polymérique légèrement perméable à l'air et à la vapeur d'eau. Il est constitué de fibres non tissées et est caractérisé par une épaisseur comprise entre 0,1 et 0,5 mm.

Les seuls non-tissés satisfaisant ces exigences sont des non-tissés de polyéthylène haute densité dont la température de fusion est de 130°C.

5 L'adhésion non-tissé – film barrière est assurée par un film fin (environ 10 à 20 micromètres d'épaisseur) de Surlyn 1652® (résine ionomère commercialisée par Du Pont de Nemours) dont l'avantage est la faible température de fusion (97°C), inférieure à celle du film barrière. Ceci permet une adhésion suffisante du non-tissé sur le film barrière sans modification des propriétés barrières du film et sans filmification du non-tissé.

10 Le procédé de complexage retenu est un procédé de thermocollage entre deux plateaux chauffants, à une température comprise entre 95°C et 105°C, correspondant aux points de fusion respectifs du Surlyn® et du film barrière.

Le formage est utilisé pour ajouter des « bosses d'aisance » sur le dos du gant. Le procédé proposé permet de réaliser simultanément le complexage et le formage. Le schéma de principe du procédé de complexage-formage est décrit par les figures 1 à 3 :

- 15
- le complexe est placé entre deux cadres (figure 1),
 - le préchauffage du complexe non adhérisé est réalisé entre deux plateaux chauffants qui permettent une régulation de la température de formage à +/- 2°C près (figure 2). La température de chauffage est comprise entre 90°C et 105°C ;
 - les moules sont chauffés à une température comprise entre 50 et 70°C et appliqués sur le complexe (figure 3).
- 20

III SOUDAGE

Le soudage est l'ultime étape de fabrication des gants.

Il a été fait de façon classique par la technique de soudage par impulsion thermique réalisée à la pince.

25 On obtient un produit ayant la forme générale d'un gant et qui présente des bosses d'aisance aux articulations, au dos du gant. Les propriétés de résistance à la perméation par des produits chimiques ont été testées suivant la méthode décrite ci-dessous et ont donné les résultats résumés dans le tableau I :

METHODE DE MESURES DE PERMEABILITE

- Solvants testés

Tétrahydrofurane (THF)

Méthyl éthyl cétone (MEC)

Dichlorométhane (DCM)

Toluène

35 Diméthylformamide (DMF)

Diéthylamine (DEA)

- Norme utilisé :

NF EN 374-3

- Equipements utilisés pour la perméabilité

Cellule de perméation normée et composée de 2 parties entre lesquelles est placé l'échantillon à tester.

Première partie : contenant le produit chimique d'essai (ici un solvant)

5 Deuxième partie : compartiment collecteur où s'effectue la mesure.

Chromatographe : Modèle HP 5890

Température du four à 60°C

Colonne : capillaire **HP1**

30m x 0.53mm x 0.88µm df

10 phase stationnaire apolaire (méthyl silicone)

utilisé pour THF, MEC, DCM, Toluène

Colonne : capillaire **VOCOL**

30m x 0.53mm x 3µm df

utilisé pour DEA, DMF

15 Gaz vecteur : Hélium débit de la colonne 20ml/min

débit de balayage 100ml/min

injecteur split/splitless utilisé en splitless à 150°C

température en isotherme à 60°C pour le THF, MEC,

DCM, Toluène, DEA

20 température en isotherme à 100°C pour le DMF.

FID H₂(Détecteur à Ionisation par Flamme)

Température du détecteur à 250°C

Pression arrivée Hydrogène 2Bars

Pression arrivée Air comprimée 4Bars

25 Boucles d'injection : Valco Instruments Co. Inc. (VICI)

Injection tous les 2 minutes grâce au temporisateur.

Bain thermostaté : Haake

Température essai à 23 ± 1°C

- Durée des analyses : 4 Heures.

30 **MESURES DE PERMEABILITE**

- Acides et bases testés

Acide chlorhydrique à 35%

Acide nitrique à 52.5%

Acide acétique à 5%

Acide sulfurique à 18%

Acide phosphorique à 85%

Acide formique à 10%

- Norme utilisée :

NF EN 374-3

- Appareillage :

5 Cellule de perméation **normée** et composée de 2 parties entre lesquelles est placé l'échantillon à tester. La première partie contient le produit chimique (ici acide ou base) et la deuxième de l'eau dans laquelle est réalisée la mesure de conductivité (compartiment collecteur).

Conductimètre Radiometer CDM 230

Sonde du conductimètre stockée dans de l'eau.

10 Logiciel Measure for windows de National Instrument.

Système de protection optoélectronique entre le conductimètre et le PC.

- Préparations préliminaires :

Solution de calibration KCl 0.01 M

15 Solutions étalons préparées dans l'EAU (1/4 eau osmosée et 3/4 eau Ultra Pure(UP))

- Durée des analyses : 8 Heures.

20 On définit par temps de claquage d'un film le temps écoulé entre le moment où le film est mis en contact avec le produit chimique et le moment où la mesure de conductivité permet de mettre en évidence un flux de perméation de $1 \mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$.

Perméation Acide - Base					
Produit chimique	Comportement	Conductivité initiale en $\mu\text{S}/\text{cm}$	Conductivité finale en $\mu\text{S}/\text{cm}$	Flux final en $\mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$	Etat du film
Acide chlorhydrique à 35%	impermeable	11,1	15,5	0,022	
Acide nitrique à 52,5%	impermeable	11,4	13,6	0,030	
Acide sulfurique à 95%	impermeable	10,9	11,6	0,041	
Acide orthophosphorique à 85%	impermeable	9,7	11,2	0,72	
Acide acétique à 100%	impermeable	9,8	14,1	0,417	
Soude à 50%	impermeable	8,2	9,3	0,033	
Perméation Solvant					
Produit chimique	Comportement	Flux final en $\mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$	Etat du film		
Dichlorométhane (1)	impermeable	0,101	Aucune modification		
Dichlorométhane (2)	impermeable	0,067	Aucune modification		
Méthyl Ethyl Cétone (1)	impermeable	0,000	Aucune modification		
Méthyl Ethyl Cétone (2)	impermeable	0,000	Aucune modification		
Tétrahydrofurane (1)	impermeable	0,034	Aucune modification		
Tétrahydrofurane (2)	impermeable	0,017	Aucune modification		
Toluène (1)	impermeable	0,417	Aucune modification		
Toluène (2)	impermeable	0,000	Aucune modification		
Diéthylamine (1)	impermeable	0,400	Aucune modification		
Diéthylamine (2)	impermeable	0,686	Aucune modification		
Diméthylformamide (1)	impermeable	0,000	Aucune modification		
Diméthylformamide (2)	impermeable	0,000	Aucune modification		

TABLEAU I

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'un article en matériau de structure lamellaire jointive à partir d'un matériau hétérogène comprenant :
 - (a) une polyoléfine ou un mélange de polyoléfines
 - (b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques, ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a)
 - (c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;ledit procédé comportant les étapes suivantes :
 - (i) mélange des constituants (a), (b) et (c),
 - (ii) extrusion du mélange obtenu en (i) sous forme d'une gaine de film,
 - (iii) étirement de la gaine obtenue en (ii) jusqu'à une épaisseur du film comprise entre 60 et 190 µm par la méthode d'étirage soufflage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé (a) est du polyéthylène.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé (b) est choisi parmi les polyamides, les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, les polycarbonates, les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique, l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé (b) est un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 précédentes, caractérisé en ce que le compatibilisant (c) est une polyoléfine sur laquelle ont été greffés des motifs carboxyliques.
6. Procédé la revendications 5, caractérisé en ce que le composé compatibilisant (c) est un polymère comportant un motif polyoléfinique sur lequel sont greffés des fragments anhydride cyclique, ledit motif polyoléfinique étant compatible avec la polyoléfine (a), les fragments anhydride cyclique étant en quantité telle que le pourcentage de fonctions carbonyle en poids par rapport au poids total du composé compatibilisant (c) est compris entre 0,1 et 4%.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les constituants (a), (b) et (c) sont introduits dans des quantités telles que : la polyoléfine (a) représente de 60 à 95% en poids du poids du mélange, de préférence de 70 à 90% ; le composé (b) représente de 2 à 40% et de préférence de 3 à 20% et encore plus préférentiellement de 4 à 12% en poids du poids total du mélange ; le composé (c) est

introduit en quantité telle que le poids des fonctions carbonyle du composé (c) représente 0,14 à 0,6% du poids du composé (b).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 précédentes, caractérisé en ce que pour le mélange (i) des composés (a) et (b), on utilise des particules
5 solides d'une taille allant de 0,5 à 10 mm, préférentiellement de 1 à 7 mm, encore plus préférentiellement de 2 à 4 mm.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 précédentes, caractérisé en ce qu'à l'étape (ii), après avoir préparé un mélange homogène des trois composants, celui-ci est acheminé vers une extrudeuse dans laquelle il est porté à une
10 température supérieure au point de fusion du composé (b).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 précédentes, caractérisé en ce que à l'étape (ii) le mélange obtenu à l'étape (i) est passé dans une extrudeuse qui présente un taux de compression inférieur ou égal à 2, de préférence inférieur ou égal à 1,8.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 précédentes, caractérisé en ce qu'à l'étape (ii), le mélange est extrudé au travers d'une filière de type hélicoïdal à canaux rayonnants ou de type plat.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'étirement de la gaine de film refroidie se fait avec un taux de gonflage allant de
20 1 à 5 préférentiellement de 1,5 à 3 et un taux d'étirage de 1 à 5 préférentiellement de 2 à 4.

13. Film en matériau à structure lamellaire jointive constitué :

(a) d'une phase continue en polyoléfine dans laquelle est dispersé,

(b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques, ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la
25 polyoléfine (a), et

(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;

ce film étant doté d'une épaisseur allant de 60 µm à 190 µm.

14. Procédé de préparation d'un article de protection à structure
30 lamellaire jointive à partir d'un matériau hétérogène comprenant :

(a) une polyoléfine ou un mélange de polyoléfines

(b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques, ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a)

(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;

le procédé consistant à étirer le matériau hétérogène à l'étape (ii) du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 précédentes.

- (ii) extrusion du mélange obtenu en (i) sous forme d'une gaine de film,
- (iii) étirement de la gaine de film obtenue en (ii) et,
- (v) thermoformage du film obtenu en (iii) ;

5 l'article soit en tous points comprise entre 60 et 190 μm .
les étapes (iii) et (v) étant contrôlées de façon à ce que l'épaisseur de

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comporte en outre entre les étapes (iii) et (v) une étape (iv) de complexage avec un non tissé à base d'un polymère compatible avec le polymère (a).

10 16. Procédé selon la revendication 14 ou la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape (vi) de soudage.

17. Article de protection individuelle, dont les parois sont en un matériau constitué :

15 (a) d'une phase continue en polyoléfine dans laquelle est dispersé,
(b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a), et

(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;

ce matériau étant doté d'une épaisseur allant de 60 μm à 190 μm .

20 18. Article selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il a la forme d'un gant, d'une surbotte, d'une combinaison, d'une cagoule, d'une housse, d'une bâche.

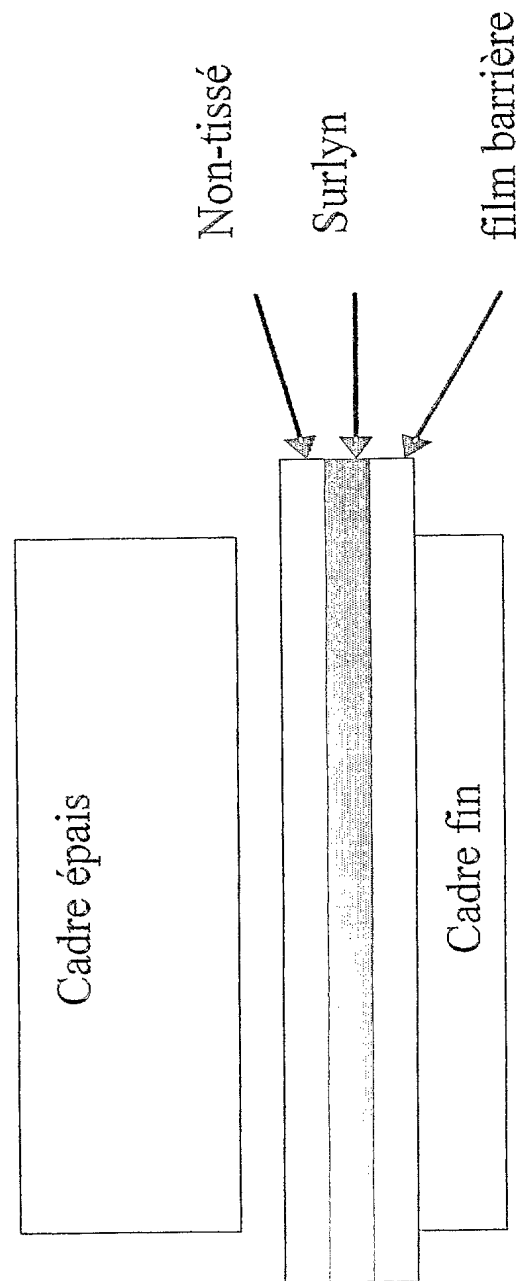


FIGURE 1 : Préparation du système cadres et complexes

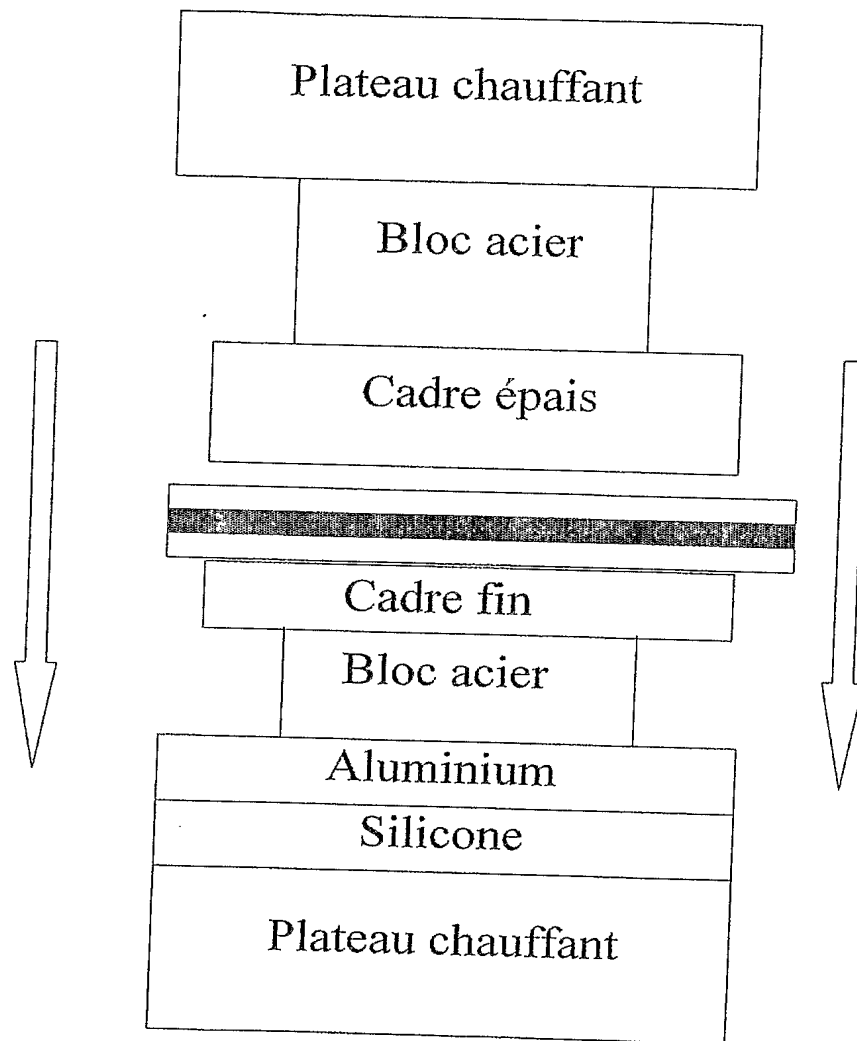


Figure 2 : Chauffage du complexe

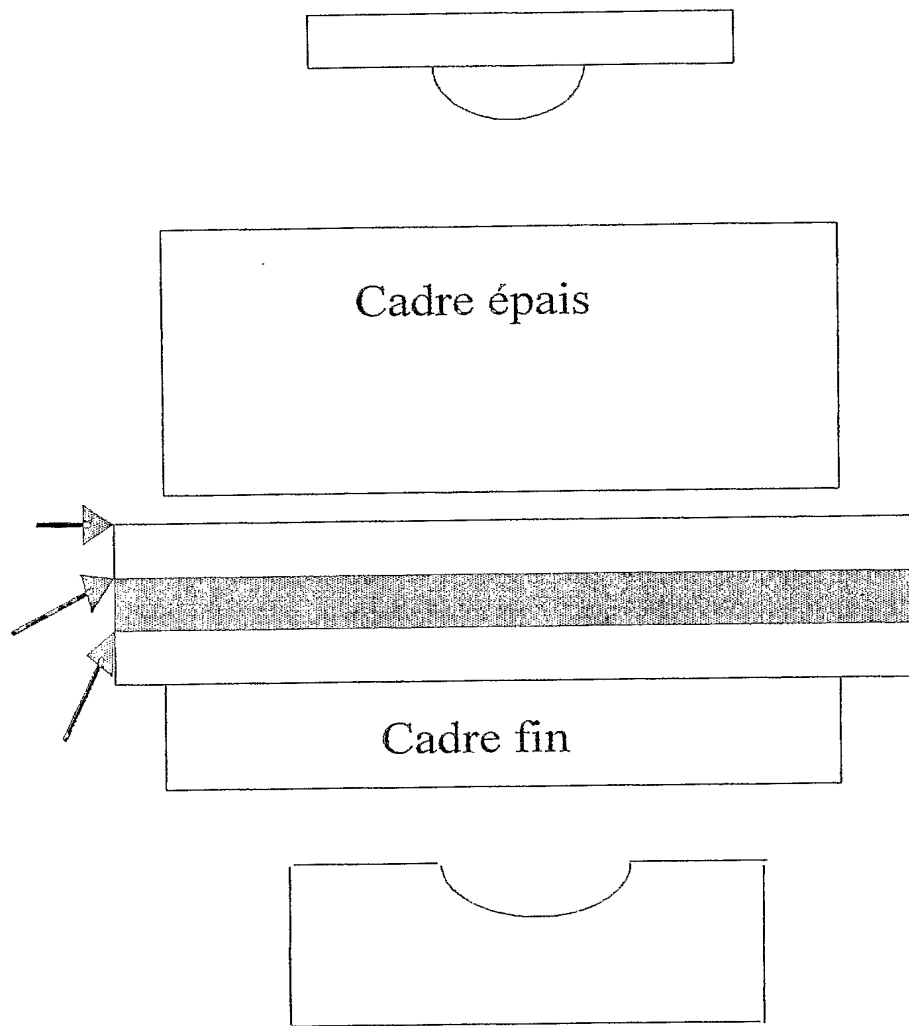


Figure 3 : Formage du complexe



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)

VCstsF097/645FR

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

04 00 401

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE DE STRUCTURE LAMELLAIRE

LE(S) DEMANDEUR(S) :

HUTCHINSON

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom		POIRIER
Prénoms		Jean-Marc
Adresse	Rue	2 allée des Lauriers
	Code postal et ville	16 10 5 10 10 CHANTILLY
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		PHALIP
Prénoms		Patricia
Adresse	Rue	38 avenue du Général de Gaulle
	Code postal et ville	14 15 2 10 10 MONTARGIS
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		GUINAULT
Prénoms		Alain
Adresse	Rue	5 rue de Flore
	Code postal et ville	17 17 1 12 14 CREGY LES MEAUX
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

~~DU (DES) DEMANDEUR(S)~~

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Paris, le 16 janvier 2004

ORES Béatrice
n° 92-4046

